




**ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT**

**Patent number:** JP2004055654  
**Publication date:** 2004-02-19  
**Inventor:** TANABE TAKAHISA  
**Applicant:** PIONEER ELECTRONIC CORP  
**Classification:**  
- international: *H01L51/40; H01L51/30; H01L51/05; (IPC1-7): H01L51/00; H01L21/28; H01L29/786; H01L29/80*  
- european: *H01L51/20B2B2; H01L51/20B2B2E; H01L51/40H*  
**Application number:** JP20020208212 20020717  
**Priority number(s):** JP20020208212 20020717

**Also published as:**

 EP1385220 (A2)  
 US2004012018 (A1)  
 EP1385220 (A3)

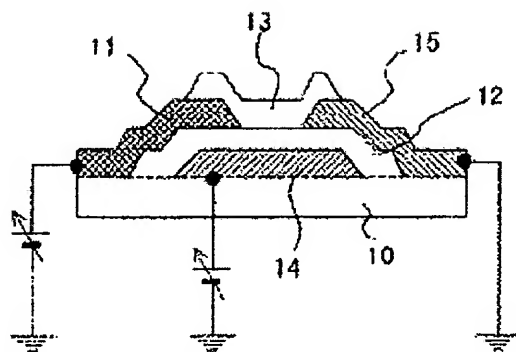
**Report a data error here**

**Abstract of JP2004055654**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic semiconductor element which may be formed with the methods, having superior characteristics, such as vacuum deposition, spin coating, sputtering or sol/gel.

**SOLUTION:** This organic semiconductor element is provided with an organic semiconductor layer, having carrier mobility formed between a pair of a first electrode and a second electrode, provided opposed with each other. These first and second electrodes are formed of the materials having different work functions.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-55654

(P2004-55654A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F1

テーマコード(参考)

H01L 51/00

H01L 29/28

4M104

H01L 21/28

H01L 21/28

301B

5F102

H01L 29/78

H01L 21/28

301R

5F110

H01L 29/80

H01L 29/78

618B

H01L 29/78

616V

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-208212 (P2002-208212)

(22) 出願日 平成14年7月17日(2002.7.17)

(71) 出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(74) 代理人 100079119

弁理士 藤村 元彦

(72) 発明者 田辺 貴久

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4M104 AA09 BB02 BB04 BB05 BB06

BB07 BB08 BB13 BB36 CC01

CC05 FF11 GG09

5F102 FB01 GL01 GS09

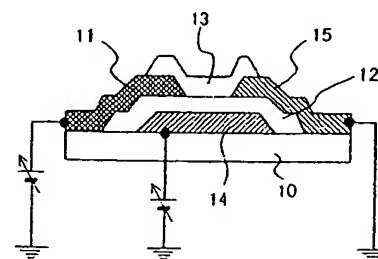
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機半導体素子

(57) 【要約】

【課題】特性の優れた有機半導体素子を提供する。

【解決手段】有機半導体素子は、対向する1対の第1及び第2電極の間に成膜されたキャリア移動性を有する有機半導体層を備えた有機半導体素子であって、第1及び第2電極は互いに異なる仕事関数を有する材料からなる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

対向する 1 対の第 1 及び第 2 電極の間に成膜されたキャリア移動性を有する有機半導体層を備えた有機半導体素子であって、前記第 1 及び第 2 電極は互いに異なる仕事関数を有する材料からなることを特徴とする有機半導体素子。

## 【請求項 2】

前記有機半導体層は、p 型半導体であることを特長とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 3】

前記第 1 電極は前記第 2 電極の仕事関数より大なる仕事関数を有することを特徴とする請求項 2 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 4】

前記第 1 電極は前記有機半導体層のイオン化ポテンシャル近傍の仕事関数を有することを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 5】

前記第 1 電極は、前記有機半導体層のイオン化ポテンシャルを中心とした  $-1\text{ eV} \sim +1\text{ eV}$  の範囲内の仕事関数を有することを特徴とする請求項 4 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 6】

前記第 1 電極は、前記有機半導体層のイオン化ポテンシャルを中心とした  $-0.5\text{ eV} \sim +0.5\text{ eV}$  の範囲内の仕事関数を有することを特徴とする請求項 5 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 7】

前記有機半導体層は n 型半導体であることを特徴とする請求項 1 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 8】

前記第 1 電極は前記第 2 電極の仕事関数より小なる仕事関数を有することを特徴とする請求項 7 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 9】

前記第 1 電極は前記有機半導体層の電子親和力近傍の仕事関数を有することを特徴とする請求項 8 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 10】

前記第 1 電極は、前記有機半導体層の電子親和力を中心とした  $-1\text{ eV} \sim +1\text{ eV}$  の範囲内の仕事関数を有することを特徴とする請求項 9 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 11】

前記第 1 電極は、前記有機半導体層の電子親和力を中心とした  $-0.5\text{ eV} \sim +0.5\text{ eV}$  の範囲内の仕事関数を有することを特徴とする請求項 10 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 12】

前記第 1 及び第 2 電極はソース電極及びドレイン電極で

あり、前記有機半導体層は前記ソース電極及びドレイン電極の間にチャンネルを形成できるように積層され、さらに、前記ソース電極及びドレイン電極の間の前記有機半導体層に電界を印加せしめるゲート電極を備えたことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の有機半導体素子。

## 【請求項 13】

前記ゲート電極を前記ソース電極及びドレイン電極から電気的に絶縁するゲート絶縁膜を備えたことを特徴とする請求項 12 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 14】

前記ソース電極及びドレイン電極は共に前記有機半導体層の片側面に配置されたことを特徴とする請求項 13 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 15】

前記ソース電極及びドレイン電極はそれぞれ前記有機半導体層を挟んで両側に配置されたことを特徴とする請求項 14 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 16】

前記第 1 及び第 2 電極はソース電極及びドレイン電極であり、前記有機半導体層は前記ソース電極及びドレイン電極の間に挟持されるように膜厚方向に積層され、かつ、前記有機半導体層に包埋されたゲート電極を備えたことを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 記載の有機半導体素子。

## 【請求項 17】

前記有機半導体層に包埋されたゲート電極は、格子状、樹状又は簾状の形状を備えたことを特徴とする請求項 16 記載の有機半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物からなる有機半導体層を備えた有機半導体素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ダイオードや、信号処理に必要なスイッチや増幅機能を行うトランジスタに用いられる半導体には、高いキャリア移動度などの性能が要求されるので、シリコンに代表される無機半導体が、半導体素子の主役となっている。一方、キャリア移動性を有する有機化合物を利用した有機半導体では、その電気-光変換特性を利用した有機エレクトロルミネセンス装置が開発されている。さらに、有機半導体薄膜に電界を加えるとキャリア密度が増加するので、有機半導体薄膜上に 1 対の電極を設けその間に電流を流すことが可能になる。例えば、有機半導体薄膜上にソース電極及びドレイン電極を配置し、その間のゲート電極で薄膜の厚さ方向に電圧を印加し、有機半導体薄膜に沿った方向の電流をスイッチングできる。よって、有機トランジスタの研究もなされ、電気信号を利用

して、接合界面（金属-有機半導体、有機半導体-有機半導体）にて、有機半導体中のキャリア（電子及び正孔）を制御する情報の伝達、処理及び記録表示などの技術に有機半導体が利用されつつある。

#### 【0003】

例えば、有機半導体薄膜を用いた有機MOS-TFTの構造には、例えば、ボトムコンタクト型及びトップコンタクト型がある。いずれの構造も、基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極及びドレイン電極、並びに有機半導体層を備えている。有機トランジスタの動作周波数を高めるためにはキャリア移動度の向上が必要であるので、有機半導体層にベンタセンなどをゲート絶縁膜にPMMA、シクロヘキセンなどを用いた積層構造が提案されている。電極材料としてソース及びドレインともにPd、Auなどが用いられている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の解決しようとする課題には、特性の優れた有機半導体素子を提供することが一例として挙げられる。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1記載の有機半導体素子の発明は、対向する1対の第1及び第2電極の間に成膜されたキャリア移動性を有する有機半導体層を備えた有機半導体素子であって、前記第1及び第2電極は互いに異なる仕事関数を有する材料からなることを特徴とする。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明による実施形態の有機半導体素子の一例として有機トランジスタの実施形態を図面を参照しつつ説明する。

図1は実施形態のp型有機半導体を用いたボトムコンタクト型有機トランジスタを示す。有機トランジスタは、ガラスなどの絶縁性の基板10上に形成されたゲート電極14上に形成されたゲート絶縁膜12と、この上に形成されたp型有機半導体のベンタセンなどのキャリア（正孔）移動性を有する有機化合物からなる有機半導体層13と、有機半導体層13上に接触するように形成されたソース電極11（第1電極）及びドレイン電極15（第2電極）から構成されている。ゲート電極14は対向するソース電極11及びドレイン電極15の間の有機半導体層13に電界を印加する。

#### 【0007】

図2は他の実施形態のトップコンタクト型有機トランジスタを示す。トップコンタクト型素子は、有機半導体層13が先に成膜され、その上にソース電極11及びドレイン電極15が形成される以外、図1のボトムコンタクト型と同じ構成を有する。

有機半導体層13は電界印加によって正孔（又は電子）の輸送能力を発揮する有機化合物からなる。有機半導体

層13は、キャリア輸送能力を有する有機化合物の薄膜からなる多層構造とすることもできる。有機半導体として、キャリア移動度が大きいベンタセンの他に、アントラセン、テトラセンなどの縮合環類も用いられる。

#### 【0008】

ゲート電極14はゲート絶縁膜12を介して電界を印加する場合は、電極材料として一般に用いられるAl、Cu、Ni、Cr、及びそれらを含む合金などが用いられる。

図3に示すように、ソース電極11の材料には、有機半導体との電荷注入障壁を低くするため、仕事関数が有機半導体層13のイオン化ポテンシャルに近いあるいは大きいことが求められる。例えば、ソース電極11に、仕事関数が有機半導体のイオン化ポテンシャルに近い金属又は合金膜を用いる。ドレイン電極15の材料には、有機半導体との電荷注入障壁を低くするため、仕事関数が有機半導体層13のイオン化ポテンシャルより小さいことが求められる。よって、ドレイン電極15には、その仕事関数が有機半導体のイオン化ポテンシャルより小さい金属又は合金膜を用いる。

#### 【0009】

ソース電極11（第1電極）はドレイン電極15（第2電極）より大なる仕事関数を有する。図3に示すように、電子親和力 $E_a$ は0 eVの基準エネルギー準位の真空準位（VACUUM LEVEL）から伝導帯CB下端の最低空分子軌道（LUMO）準位へと測定したエネルギーである。イオン化ポテンシャル $I_p$ は真空準位から価電子帯VB上端の最高被占分子軌道（HOMO）準位へと測定したエネルギーである。金属及び金属酸化物材料について、ソース電極11（第1電極）及びドレイン電極15（第2電極）の仕事関数 $W_f A$ 、 $W_f C$ は真空準位（0 eV）から各フェルミ準位へと測定したエネルギーである。

#### 【0010】

本実施形態のp型有機半導体素子で使用するソース電極11（第1電極）の材料としては、仕事関数 $W_f A$ がなるべく大きなものがよく、例えば、4.5 eV以上の金、白金、パラジウム、クロム、セレン、ニッケルなどの金属、インジウムスズ酸化物（いわゆるITO）、イリジウム亜鉛酸化物（いわゆるIZO）、酸化亜鉛やこれらの合金、あるいは、酸化錫、ヨウ化銅などが好ましい。ソース電極11（第1電極）には仕事関数が有機半導体のイオン化ポテンシャルに近い材料を少なくとも1以上含む金属、合金などの材料を用いる。第1電極に含まれる材料の仕事関数は、使用する有機半導体のイオン化ポテンシャルを中心とした $\pm 1$  eV以内であることが好ましく、さらに好ましくは $\pm 0.5$  eV以内である。

#### 【0011】

例えば、高い正孔移動度を示すキャリア輸送性材料であるベンタセン（イオン化ポテンシャル=5.06 eV）

を用いた場合、ソース電極 11 (第 1 電極) に含まれる材料の仕事関数は 4.56~5.56 eV が好適であり、このような特性を満たす金属の例として、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Au、As、Se、Te などが挙げられる。第 1 電極にはこれらの金属の単体、もしくはこれらの複数をを用い得る。なお、電極にポリ (3-メチルチオフェン)、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリアニリンなどの導電性ポリマーも使用することができる。これらは単独で、あるいは ITO 上にポリアニリンを成膜したもののように二種以上を積層して用いることもできる。

#### 【0012】

一方、ドレイン電極 15 (第 2 電極) の材料としては、その仕事関数  $\phi$  が  $\phi_A$  より小さな金属又は化合物、例えば、4.5 eV 未満の銀、鉛、錫、アルミニウム、カルシウム、インジウムなどの金属、リチウムなどのアルカリ金属、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、またはこれらの合金、あるいは、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などが用いられる。ドレイン電極 15 (第 2 電極) には仕事関数が有機半導体のイオン化ポテンシャルより小さい材料を少なくとも 1 以上含む金属、合金などの材料を用いる。

#### 【0013】

有機半導体層におけるキャリアが正孔の場合には正孔が移動できる正孔輸送性材料または両性輸送性材料が有機半導体として必要になり、上記例のように、ペンタセン有機半導体層を用いて正孔輸送性 (p 型) 素子が実現できるが、キャリアが電子の場合には電子が移動できる電子輸送材料または両性輸送性材料が必要になる。正孔輸送材料又は両性輸送材料としては、銅フタロシアニン (copper-phthalocyanine) などが、電子輸送材としてはアルミニウムキノリノール錯体 (tris-8-hydroxyquinoline aluminum) などがある。図 4 に示すように、絶縁性の基板 10 上でゲート絶縁膜 12 を介してゲート電極 14 上に形成された電子輸送材からなる n 型有機半導体層を用いた場合、電子輸送性 (n 型) 素子が実現できる。n 型素子のソース電極 11 (第 1 電極) にはその仕事関数が有機半導体の電子親和力に近い材料を少なくとも 1 以上含む金属、合金などの材料を用いる。第 1 電極に含まれる材料の仕事関数は、使用する有機半導体の電子親和力を中心とした  $\pm 1$  eV 以内であることが好ましく、さらに好ましくは  $\pm 0.5$  eV 以内である。n 型素子のドレイン電極 15 (第 2 電極) にはその仕事関数が有機半導体の電子親和力より大きい材料を少なくとも 1 以上含む金属、合金などの材料を用いる。n 型素子のゲート電極に電圧をかけ閾値を越えたときにチャネルが形成され、電子はソース電極 11 より n 型有機半導体層に注入され、電流として流れる。

#### 【0014】

本発明の有機半導体素子で用いられる有機半導体層は、例えば、真空蒸着、スピンコート、スパッタリング、または、ゾルーゲルなどの方法により成膜できる。ソース電極及びドレイン電極の成膜方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD 法など、任意の方法を用い得る。材料の使用効率、電極合金の組成比の安定性、装置の簡便性を考慮するとスパッタ法が好ましい。

#### 【0015】

本実施形態では、ソース電極及びドレイン電極並びにゲート電極の 3 極の有機トランジスタを説明したが、本発明は他に 2 極の有機ダイオードの電極にも適応でき、さらに図 1 及び図 2 に示す以外にも、ソース電極から有機半導体、ドレイン電極の経路で電流を流す、任意の構造の有機半導体素子に適用できる。

例えば、上記実施例では TFT 単体の作製における実施例を示したが、本発明による TFT を LCD、有機エレクトロルミネセンス装置など表示装置の画素の駆動に用いることもできる。具体的には、少なくとも本発明による有機トランジスタを 1 つ以上、コンデンサなど必要な素子、画素電極などを共通の基板上に作製すれば、本発明による有機 MOS-TFT を用いたアクティブ駆動型の表示装置を実現できる。例として、図 5 は本発明を TFT-有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用した場合の表示装置の基板構造を示す。TFT-有機エレクトロルミネセンス表示装置において、ドレイン電極 15 が有機エレクトロルミネセンス装置の画素電極 20 に接続され、有機半導体層 13 が保護膜 21 で被覆されている以外、図 1 の構成と同一である。

#### 【0016】

さらに、図 6 に示すように、本発明を有機トランジスタとして縦型構造の SIT (静電誘導形トランジスタ) に適用できる。有機半導体層 13 の膜厚方向の電流をスイッチングできる SIT は、それぞれ仕事関数の異なるソース電極 11 及びドレイン電極 15 で有機半導体層 13 を挟み、有機半導体層 13 の厚さ方向の中間に包埋された格子状、樹状又は簾状の形状などの多孔性のゲート電極 14 を有した 3 端子構造を有する。そのゲート電極 14 に電圧を印加したとき、ゲート電極周りの有機半導体に生じる空乏層によってドレイン及びソース間の電流を制御できる。

#### 【0017】

またさらに、図 7 に示すように、有機トランジスタは、互いに積層されたゲート電極 14、ソース電極 11 及びドレイン電極 15 から構成されていればよく、図 1 とは逆の順序すなわち、基板 10 上に、第 1 金属及び第 2 金属の合金膜からなるソース電極 11 及びドレイン電極 15 を形成し、有機半導体層 13、ゲート絶縁膜 12、並びにゲート電極 14 の順で積層して形成されてもよい。

#### 【0018】

同様に、図 8 に示すように、有機トランジスタは、有機

半導体層 13 を挟んで、それぞれ仕事関数の異なるソース電極 11 及びドレイン電極 15 を形成し、ゲート絶縁膜 12 を介してゲート電極 14 を離間させるように形成されてもよい。このように本実施形態による有機半導体素子においては、電極をキャリア移動にかかわるその方向に応じて仕事関数が適切となるような材料として、有機半導体のイオン化ポテンシャル又は電子親和力に近い仕事関数を持つ第 1 及び第 2 電極としたことにより、有機半導体への電荷注入障壁の小さい電気特性に優れた有機半導体を実現できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明による実施形態の有機トランジスタを示す断面図。

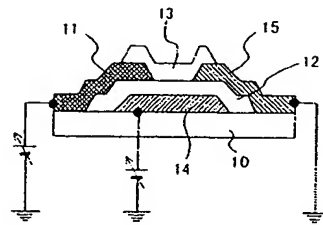
#### 【図 2】

本発明による他の実施形態の有機トランジスタを示す断面図。

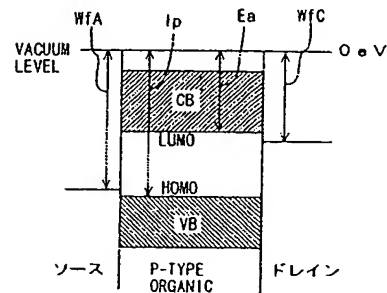
#### 【図 3】

有機半導体素子の有機半導体素子のエネルギー準位を示す図。

【図 1】



【図 3】



#### 【図 4】

本発明による他の実施形態の有機トランジスタを示す断面図。

【図 5】本発明による他の実施形態の有機トランジスタ発明を TFT-有機エレクトロルミネセンス表示装置に適用した場合の表示装置の基板構造を示す断面図。

【図 6】本発明による他の実施形態の有機トランジスタを示す断面図。

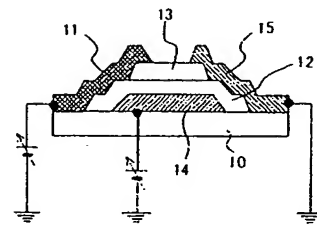
【図 7】本発明による他の実施形態の有機トランジスタを示す断面図。

【図 8】本発明による他の実施形態の有機トランジスタを示す断面図。

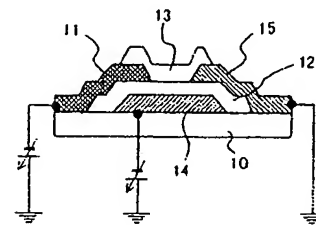
#### 【符号の説明】

- 10 基板
- 11 ソース電極
- 12 ゲート絶縁膜
- 13 有機半導体層
- 14 ゲート電極
- 15 ドレイン電極

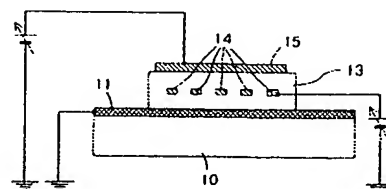
【図 2】



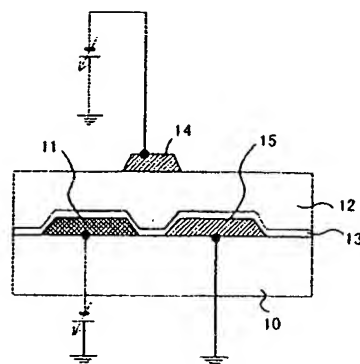
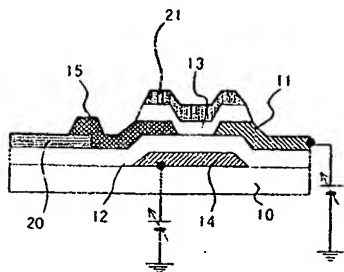
【図 4】



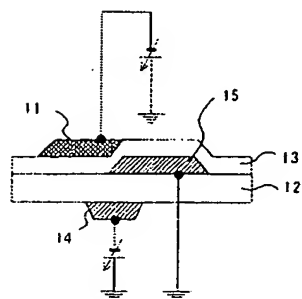
【図 6】



【圖 7】



【圖 8】



(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

FI

H O 1 L 29/80

V

F ターム(参考) 5F110 AA01 BB01 BB20 CC03 CC05 CC07 CC09 CC10 EE02 EE03  
EE04 EE06 GG05 GG41 GG42 GG43 HK02 HK04 HK06 HK07  
HK17 HK32 HK33 HK34 NN72